UEBER EINIGE DERIVATE

DES

ALPHANAPHTYLAMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

BEI DER

hohen philosophischen Facultät der Universität Freiburg

VORGELEGT VON

WILHELM SCHWEITZER

AUS ST. PETERSBURG.

KAISERSLAUTERN.

BUCHDRUCKEREI VON EMIL THIEME.

1884.

UEBER EINIGE DERIVATE

DES

ALPHANAPHTYLAMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

BEI DER

hohen philosophischen Facultät der Universität Freiburg

VORGELEGT VON

WILHELM SCHWEITZER

AUS ST. PETERSBURG.

KAISERSLAUTERN.

BUCHDRUCKEREI VON EMIL THIEME.

1884.

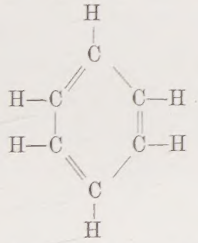
Vorliegende Arbeit, welche ich die Ehre habe, einer hohen philosophischen Facultät der Universität Freiburg als Inaugural-Dissertation vorzulegen, wurde im chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Die Anregung dazu, sowie manche Rathschläge verdanke ich Herrn Dr. E. Lellmann, wofür genanntem Herrn an dieser Stelle gedankt sein möge.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0160

Einleitung.

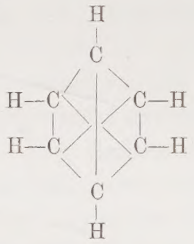
Im Jahre 1866 stellte Kekulé*) eine Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen auf, die auf der Gesammtsumme der bis dahin bekannten Thatsachen begründet, von der Zusammensetzung, den Metamarphosen, den Eigenschaften dieser Verbindungen, sowie von den zahlreichen Isomerien in verhältnissmässig einfacher Weise Rechenschaft gibt. Nach dieser Hypothese führen sich alle aromatischen Verbindungen auf eine und dieselbe Atomgruppe zurück, die aus sechs Kohlenstoff- und ebenso vielen Wasserstoffatomen besteht. Kekulé machte den Vorschlag, den genannten Kohlenwasserstoff, das Benzol, graphisch als:



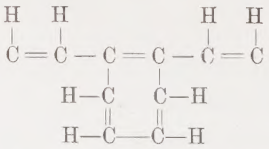
darzustellen. Zwei Argumente, die von Barth**) und Thomsen***) gegen die Kekulé'sche Aufstellung geltend gemacht wurden, bestimmten Ad. Claus†) folgende Ansicht über die Structur des Benzols auszusprechen: Jedes der sechs Kohlenstoffatome ist mit drei anderen einfach

*) Ann. Chem. 137. 129.
**) Wien. Monatsh. I. 869.
***) Berichte d. d. ch. Ges. 13. 1811.
†) ibid. 15. 1405.

verbunden, jedoch sind diese neun Bindungen nicht sämmtlich untereinander gleichwerthig, sondern sechs derselben — einander gleich — vermitteln den Zusammenhang zu einem geschlossenen Ring. Die anderen drei, auch untereinander gleichwerthig, sind von den sechs ersten wesentlich verschieden. Sie verbinden je zwei gegenüberliegende Kohlenstoffatome, wie es die drei in einem Punkte sich schneidenden Diagonalen nebenstehenden Schema's verdeutlichen.



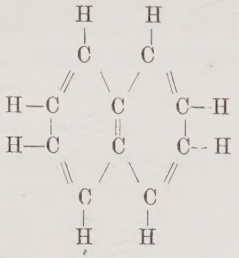
Nicht viel später, als Kekulé obige Ansicht der Oeffentlichkeit übergab, sprach Erlenmeyer*) die Vermuthung aus, dass das Naphtalin, das seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach eine grosse Uebereinstimmung mit dem Benzol zeigt, aus zwei Benzolkernen mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen zusammengesetzt sei. Er schlug vor, das Naphtalin in folgender Weise graphisch darzustellen:



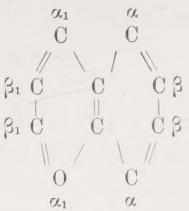
Die hohe Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht wurde dadurch vermehrt, dass sich alle bis dahin am Naphtalin beobachteten Reactionen in befriedigender Weise nach derselben erklären lassen. Aber erst zwei Jahre später

*) Ann. Chem. 137. 346.

erhielt Erlenmeyers Angabe durch die Arbeit Graebes*) die werthvollsten experimentellen Stützen. Letzterer Forscher gab folgende graphische Darstellung für das Naphtalin an:



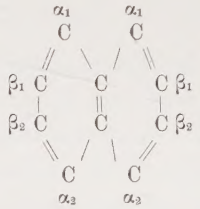
Obschon nach der Erlenmeyer-Graebe'schen Hypothese das Naphtalin aus zwei symmetrischen Hälften besteht, so sind die acht Wasserstoffatome nicht gleichartig, vielmehr je vier gleichwerthig. Es ist diese Gleichartigkeit von C. Liebermann**) und von Atterberg***) nachgewiesen worden. Demnach sind zwei Monosubstitutionsverbindungen möglich, die als α und β Derivate bezeichnet werden. C. Liebermann und A. Dittler gaben in längerer Abhandlung†) durch beigebrachtes experimentelles Material, wichtige Anhaltspunkte für die Kenntniss des chemischen Orts der sogenannten α Naphtalinderivate. C. Liebermann††) führte eine neue Bezeichnungsweise ein.



*) Ann. Chem. 149. 1.
**) ibid. 183. 254.
***) Ber. d. d. ch. Ges. 9. 1736 u. 10. 549.
†) Ann. Chem. 183. 228.
††) ibid. 183. 257.

Seine Ansicht wurde von Reverdin und Nölting*) bestätigt, indem sie nachwiesen, dass die mit α bezeichnete Stelle diejenige neben dem gemeinschaftlichen Kohlenstoffatom ist. In allerneuester Zeit beseitigten R. Fittig und H. Erdmann**) durch die Synthese von α Naphtol aus Isophenylcrotonsäure jeden Einwand gegen Liebermann's Angabe.

Um die Isomerienverhältnisse einfach zu bezeichnen, schlugen Reverdin und Nölting folgende graphische Darstellung vor:

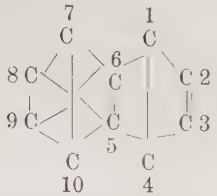


Beilstein schreibt die Buchstaben nebeneinander, wenn sich die Substituenten in ein und demselben Benzolkern befinden, und durch einen Strich getrennt, falls die Substitution in verschiedenen Kernen stattgefunden.

In neuester Zeit hat die Ansicht sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass nicht alle Kohlenstoffatome des Naphtalins gleich wie Benzolkohlenstoffatome funktioniren, sondern dass einige derselben in ihrem Verhalten wenigstens in gewissem Sinne Kohlenstoffatome fetter Bindung sich nähern. In Anschluss an seine Benzolformel hat nun Ad. Claus***) höchst einfach eine Strukturformel für das Naphtalin abgeleitet, die einerseits dieser Thatsache vollkommen Rechnung trägt, und andererseits doch auch die nahen Beziehungen des Naphtalinkernes zu zwei Benzolkernen deutlich zum Ausdruck

*) Ber. d. d. ch. Ges. 13. 37.
**) ibid. 16. 44.
***) ibid. 15. 1409.

bringt. Der von diesem Forscher aufgestellten Strukturformel:



soll auch in nachfolgender Schrift Rechnung getragen werden, da sie wohl heute als die am besten über die Natur des Naphtalins Rechenschaft gebende erscheint.

Nahe liegt es, dass die Bezeichnungsweise α, β etc., die den verschiedenen Isomerien Naphtalinabkömmlingen in chronologischer Reihenfolge gegeben wurde, in keinem Zusammenhang mit deren Constitution steht.

Ich möchte nicht unerwähnt lassen, dass R. Wegscheider*) von der Ladenburg'schen Prismenformel des Benzols ausgehend, die durch die Untersuchung von J. Thomsen und Barth an Wahrscheinlichkeit gewonnen, eine analoge Formel für das Naphtalin festsetzte.

Nachdem im Vorhergehenden gezeigt wurde, wie sich nach und nach die heutige Ansicht über die Constitution des Naphtalins entwickelte, möchte ich in wenigen Worten der Mittel gedenken, die uns zum Nachweis der letzteren zu Gebote stehen.

Wie eingangs erwähnt, zeigt das Naphtalin mit dem Benzol grosse Uebereinstimmung, und unterscheiden wir auch hier bezüglich der Stellung der Substituenten gegeneinander: Ortho-Meta- und Paraverbindungen. Es kommt hier nur noch dazu, dass die Substitution gleichzeitig in verschiedenen Kernen stattfinden kann. Im Allgemeinen dürfte wohl als Grundsatz beim Nachweis einer bestimmten Stelle eines Substituens gelten, dass man vermittels glatter Reactionen den neuen Körper in

*) Wien. Monatshefte 1. 308. Wien. Anz. 1880. 242.

solche überführt, deren Constitution bereits ermittelt ist. Ich möchte gleich hier bemerken, dass in neuerer Zeit der Kalischmelze keine grosse Bedeutung mehr für die Entscheidung von Constitutionsfragen beigelegt werden kann, weil erfahrungsgemäss ihre hohe Temperatur nicht selten molekulare Umlagerung veranlasst. Ebenso hat die Erkennungsmethode von Parabeziehungen zwischen zwei Amidogruppen durch Oxydation zu Chinonen bedeutend an Werth verloren, seitdem Fittig und Liepermann*) gezeigt haben, dass Diamine wie Mesitylendiamin, dem nicht die Parabeziehung zukommen kann, doch chinonartige Verbindungen liefern können.

Es möchte wohl bei der Beantwortung von Constitutionsfragen der Naphtalinderivate zunächst der Umstand berücksichtigt werden, ob die Substitution in einem oder in zwei Benzolkernen stattgefunden hat. Die Wissenschaft bedient sich zur Entscheidung dieser Frage der Oxydation von geeignet erscheinenden Abkömmlingen. Ergibt letztere Phtalsäure, so fand die Substitution in einem Benzolkerne statt, treten jedoch substituirte Phtalsäuren als Oxydationsproducte auf, so gewinnt die Annahme sehr an Wahrscheinlichkeit, dass sich die Substituenten in zwei verschiedenen Naphtalinhälften befinden.

Wenden wir uns jetzt zu den Mitteln, die uns zu Gebote stehen, um zu entscheiden, in welcher Beziehung zwei Substituenten zu einander stehen. Es sind hier die Diamine, welche es uns ermöglichen, über diese Frage Rechenschaft zu geben. Ladenburg**) fand, dass sich die salzsauren Salze der Diamine von der Zusammensetzung: $C_x H_y (NH_2 . ClH)_2$ gegen Benzaldehyd keineswegs gleich verhalten. Die Orthodiamine entwickeln nämlich beim Erhitzen auf 100°—120° Salzsäure.

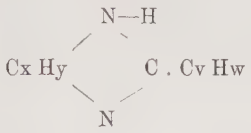
*) Ann. Chem. 180. 27.

**) Ber. d. d. ch. Ges. 11. 600.

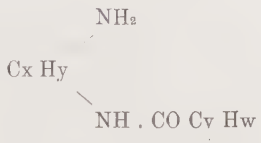
$$Cx\,Hy\,(NH_2\,.\,ClH)_2 + 2C_6\,H_5\,COH$$
$$= Cx\,Hy\,(N\,.\,CH\,.\,C_6\,H_5)_2\,HCl + 2H_2\,O + HCl\nearrow$$

Die Para- und Metaderivate erfahren diese Umsetzung nicht. Es setzt diese Methode zur Erkennung von Orthoverbindungen voraus, dass die betreffenden Diamine Salze mit zwei Molekeln Salzsäure bilden.

Hübner*) sowie Ladenburg wiesen nach, dass nur die Orthodiamine mit Carbonsäuren Körper von der allgemeinen Zusammensetzung:

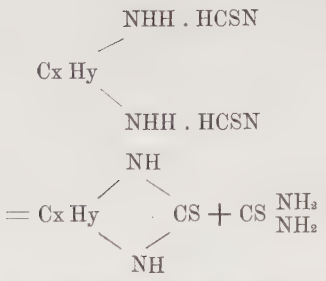


sogenannte Anhydrobersen, zu bilden vermögen. Sie entstehen durch Wasserabspaltung aus Verbindungen von der Zusammensetzung:



Letztere Methode, Orthoderivate nachzuweisen, erfreut sich einer sehr weitgehenden Anwendbarkeit. In neuester Zeit zeigte E. Lellmann**), dass die Rhodonate der isomeren aromatischen Diamine bei der Umlagerung in Thioharnstoffe ein verschiedenes, sehr charakteristisches Verhalten zeigen. Die Meta- und Paraverbindungen verhalten sich gleich, indem sie in die betreffenden Meta- und Parathioharnstoffe übergehen. Die Orthoderivate zeigen in so fern eine Abweichung, als eine Abspaltung erfolgt und Condensation eintritt.

*) Ann. Chem. 208. 278.
**) ibid. 221.



Was die Verbrennungen anbetrifft, so möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass, so weit es sich um die Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff handelte, dieselben in einem an beiden Enden offenen Rohre unter Anwendung von Kupferoxyd und Sauerstoffgas vorgenommen wurden. Bei Ausführung der Stickstoffbestimmungen, ausschliesslich volumetrisch nach Dumas, wurde ein Rohr benutzt, das an einem Ende zugeschmolzen war, und genau in der Weise verfahren, welche Fresenius*) empfohlen hat; zum Auffangen des Sticktoffes diente der äuserst bequeme Apparat von W. Städel.**)

Die Chlor- und Schwefelbestimmungen wurden nach der Methode von Carius ausgeführt. Die Schmelzpunkte alle mit ein und demselben Thermometer wie üblich bestimmt.

*) Fresenius, quant. chem. Analyse II. 55.
**) W. Städel, Zeitschr. analyt. Chemie 19. 452.

I. Ueber die isomeren Nitro-α-Naphtylamine.

In der mehrfach citirten Abhandlung von C. Liebermann und A. Dittler*): „zur Kenntniss der α Stellung des Naphtalins“ gingen genannte Forscher von Nitro-α Acetnaphtalid aus. Sie fanden, dass beim Nitriren von α Acetnaphtalid zunächst zwei Nitroproducte auftreten, von denen das eine sich als ein Gemisch von α und β Nitro α Acetnaphtalid erwies**) und den Schmelzpunkt 171° zeigte, während das andere, bei 190° schmelzend, als γ Derivat in die Literatur aufgenommen wurde.***)

Wir wollen dieses letztere einstweilen mit γ_1 bezeichnen, da es, wie aus dem dritten Theil dieser Schrift hervorgeht, identisch mit α Nitro Acetnaphtalid ist.

Das Ausgangsmaterial zu vorliegenden Untersuchungen bildete α Naphtylamin, das als schön krystallisirtes Präparat von vorzüglicher Reinheit angewandt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 50°. Bezüglich der Darstellung von α Acetnaphtalid fand ich es rathsam, die Vorschrift obiger Forscher etwas zu modificiren. Es wurden auf je 400 gr. α Naphtylamin ein Gemisch von 200 gr. Eisessig und der gleichen Menge Essigsäureanhydrid angewandt. Das Erhitzen wurde 6 Stunden am Rückflusskühler fortgesetzt, nach welcher Zeit eine erstarrte und abgepresste Probe den Schmelzpunkt 154° zeigte. Die Acetylirung war beendet, ohne dass Harz- und Farbstoffbildung beobachtet wurde.

Das Auftreten dieser lästigen Nebenproducte bei der von C. Liebermann und A. Dittler angegebenen Dar-

*) Ann. Chem. 183. 228.

**) Weil daraus zwei Nitronaphtole erhalten wurden.

***) Beilstein, Handbuch d. org. Ch. 1213.

stellungsweise ist wohl dem 4—5tägigen Erhitzen, das bei der Anwendung von Eisessig für sich notwendig war, zuzuschreiben. Nach dem Zerreiben des Reactionsproductes im Mörser wurde gut mit Wasser, dann mit Salzsäure und endlich wieder mit Wasser gewaschen. Das so gereinigte Acetnaphtalid bildete nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schöne, weisse, in einander verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 159°.

Beim Nitriren des Acetnaphtalids wurden 100 gr. in 600 gr. Eisessig gelöst und nach völligem Erkalten, wobei alles gelöst blieb, das erkaltete Gemisch von 45 gr. rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.50) und 40 gr. Eisessig aus einem Tropftrichter unter stetigem Umschütteln zugegeben. Die Lösung wurde während der ganzen Dauer der Operation gut abgekühlt. Die braunviolette Flüssigkeit nahm nach beendigter Nitrirung eine gelbbraune Farbe an. Nach 14 Stunden zeigten sich am Boden der Schale gelbe Krystallkrusten, die der Hauptsache nach aus dunkeln compakten Aggregationen bestanden, während geringe Mengen blassgelber, zarter Nadeln aufgewachsen erschienen. Die Mutterlauge wurde entfernt und letzterer Körper abgelöst. Er erwies sich als oben erwähntes γ_1 Nitroacetnaphtalid und soll im dritten Abschnitte vorliegender Schrift untersucht werden. Beide Krystallindividuen waren nicht durcheinandergewachsen, sondern auf einander abgelagert, was die Lostrennung sehr erleichterte.

Die Mutterlauge lieferte bei weiterer Krystallisation nur noch γ_1 Nitroacetnaphtalid.

Die zuerst abgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt und lieferte nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einheitlich aussehende Krystalle von dunkelgelber Farbe und lebhaftem Glasglanz. Durch langsame Krystallisation wurden schöne Krystallindividuen vom Schmelzpunkt 171° erhalten.

Herr Prof. Dr. F. v. Reusch, der die Güte hatte, die Krystalle zu untersuchen, gibt über dieselben an: „Feine Nadeln von rhomboidalem Querschnitt. Das eine Paar l der Prismenflächen hat besser glänzende Flächen als das andere Paar m (Fig. 1). Am Ende einer Nadel wurde eine schiefe Fläche n beobachtet und gefunden:

Fig. 1.

$ln = 125^0\,42'$, $mn = 112^0\,32'$, $lm = 115^0\,30'$.
Die Längsrichtung der Nadeln ist eine Richtung ausgezeichneter Elasticität; die Krystalle sind daher möglicherweise monoklin in der Art, dass das Prisma ln senkrecht zur Medianebene stände."

Wie schon erwähnt, stellten C. Liebermann und A. Dittler fest, dass der beschriebene Nitrokörper, trotz seinem einheitlichen Aussehen aus zwei Isomeren besteht, indem sie zwei scharf unterschiedene Nitronaphtole daraus erhielten. Es gelang ihnen nicht, beide Nitroacetnaphtalide von einander zu trennen, oder charakteristische Unterscheidungsmerkmale aufzufinden. Die nach dieser Seite hin von mir unternommenen Versuche blieben gleichfalls resultatlos. Dagegen gelang nach Abspaltung der Acetylgruppe die Trennung der Nitronaphtylamine, welche obige Forscher nicht ganz erzielten.

Um den Einwand einer molekularen Umlagerung beim Darstellen der beiden Nitronaphtole aus obigem Gemisch, deren Eintritt beim langen Erhitzen mit einem Ueberschuss von alkoh. Kali keineswegs ausgeschlossen ist, zu beseitigen, schien es mir wünschenswerth, die Abspaltung der Acetylgruppe noch auf anderem Wege vorzunehmen.

Es wurde zu diesem Zwecke 1 gr. des angeblichen Gemisches und zwar nur tadellos ausgebildete Krystalle mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak in

ein Rohr eingeschlossen und 5 Stunden im liegenden Wasserbade erwärmt. Es hatten sich nach dem Erkalten anscheinend zweierlei Körper abgeschieden, die in warzenförmigen Gruppirungen theils eine helle, theils eine dunkelgelbe Farbe zeigten. Nachdem die Flüssigkeit, die stark nach Ammoniak roch, abgegossen war, wurden die Krystalle aus dem Rohre entfernt. Mit Hülfe der Loupe gelang es, nach vorherigem Abpressen, feine gelbe Nädelchen von dickeren helleren Kryställchen zu trennen. Es wurde soviel von beiden Körpern geschieden, um durch Schmelzpunktbestimmungen die Verschiedenheit derselben festzustellen. Dieselben ergaben für erstere Individuen 152° für letztere 190°. Es dürfte hierdurch wohl der letzte Zweifel beseitigt sein, dass das bei 171° schmelzende Gemisch der Hauptsache nach aus zwei isomeren Nitroacetnaphtaliden besteht.

1. α-Nitronaphtylamin.

Bei der Abspaltung der Acetylgruppe wurden 75 gr. des Gemisches in 700 gr. 95% Alkohol gelöst und die genau berechnete Menge aus Alkohol gewonnenen Kalis zugesetzt, das vorher in Wasser gelöst wurde. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade blieb die dunkelrothe Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NO_2\\NH.OCCH_3\end{matrix} + KOH = C_{10}H_6\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} + CH_3\,COOK.$$

Nach 24 Stunden hatte sich eine voluminöse Krystallmasse abgeschieden, die der Hauptsache nach aus feinen, in einander verfilzten, orangerothen Nadeln bestand, Hellgelb gefärbte, dickere, säulenförmige Krystalle durchsetzen spärlich das in grösserer Menge auftretende Reactionsproduct. Die Mutterlauge wurde abgegossen und nach dem Absaugen die Krystallmasse mit kleinen Mengen

Alkohol zweimal ausgezogen. Die so erzielten Auszüge sollen mit der Mutterlauge vereinigt das Material zu den unter Abschnitt 2 zu besprechenden Untersuchungen bilden.

Das zurückbleibende Nitronaphtylamin erwies sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als identisch mit dem α Nitronaphtylamin, das C. Liebermann und A. Dittler beschrieben.

Ich habe den angegebenen Eigenschaften noch hinzuzufügen, dass die orangerothen Nadeln, die mit Vorliebe in büschelförmigen Aggregaten auftreten, eine schöne blaue Fluorescenz zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 190°.

Was nun die Constitution des α Nitronaphtylamins anbetrifft, so hat C. Liebermann*) nachgewiesen, dass die Substitution in einem Kerne stattgefunden und dass den Substituenten die Stellung α_1 α_2 zukommt. Obgleich hierdurch α Nitronaphtylamin als Paraverbindung charakterisirt ist, schien es mir doch wünschenswerth, noch einen anderen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht zu erbringen.

Einen willkommenen Anhaltspunkt bot das von Hübner**) durch Nitriren von Benzoylnaphtalid erhaltene Benzoylnitronaphtalid vom Schmelzpunkt 224°, das von diesem Forscher als Paraverbindung erkannt worden war. Da Worms***) die Beobachtung Hübners bestätigte, war die Voraussicht wahrscheinlich, dass durch Einführung der Benzoylgruppe in α Nitronaphtylamin das Parabenzoylnitronaphtalid Hübners erhalten werden kann.

Es wurden 10 gr. α Nitronaphtylamin mit 12 gr. Benzoylchlorid versetzt und 20 gr. Chloroform als Verdünnungsmittel zugegeben. Zweckmässig erwies es sich, bei der Reaction starkes Erwärmen zu vermeiden und dieselbe in der Kälte verlaufen zu lassen, da sonst ein erheblicher Theil der Substanz verharzt, und die Reinigung

*) Ann. Chem. 183. 254.

**) ibid. 208. 325 ff.

***) Berichte d. d. ch. Ges. 15. 1813.

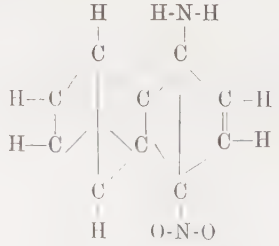
erschwert wird. Nach 24 Stunden war die Einwirkung beendet. Auf dem Wasserbade wurde das Chloroform verjagt und blieb das Reactionsproduct einen Tag, mit verdünnter Sodalösung übergossen, stehen, nach welcher Zeit kein Geruch nach dem angewandten Reagenz mehr wahrgenommen wurde. Der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung in kochendes Wasser filtrirt ergab beim Erkalten das entstandene Benzoylnitronaphtalid in schönen, hellgelben, glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 225°.

Eine Analyse erschien überflüssig, da die Eigenschaften und der Schmelzpunkt zur Genüge die Identität des erhaltenen Körpers mit dem Parabenzoylnitronaphtalid Hübners bewiesen.

Ein weiterer Beweis für die Parastellung der Substituenten in α Nitronaphtylamin möge die Darstellung von Parabenzoylnaphtylendiamin aus obigem Körper liefern. Die Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure verlief sehr glatt, und wurde aus dem erhaltenen salzsauren Salze durch Sodalösung die Base abgeschieden, die durch Eigenschaften und Schmelzpunkt (186°) sich als identisch mit Hübners Parabenzoylnaphtylendiamin erwies.

Durch die beschriebenen Reactionen dürften wohl die letzten Zweifel beseitigt sein, dass den Substituenten im α Nitronaphtylamin die Parastellung zukommt.

Wenn wir das Naphtalinschema von Ad. Claus zu Grunde legen, so kann der Constitution des α Nitronaphtylamins durch folgende Structurformel symbolischer Ausdruck verliehen werden:



2. β-Nitronaphtylamin.

Die bei der Darstellung des α Nitronaphtylamin erhaltenen Mutterlaugen wurden auf dem Wasserbade bis zum halben Volumen concentrirt und von etwas ausgeschiedenem α Nitronaphtylamin durch Filtration getrennt. Bei langsamer Krystallisation scheiden sich hellgelbe, nadelförmige Krystalle neben rothen Flocken und rubinrothen dickeren Prismen ab. Die Flüssigkeit wird entfernt und nach gelindem Trocknen mit Fliesspapier, das Krystallgemenge mechanisch getrennt, was mit Hülfe der Loupe ohne grosse Schwierigkeit gelingt. Die rubinrothen Säulen mögen im dritten Abschnitt besprochen werden. Die hellgelben Nadeln wurden mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie bei rascher Abscheidung feine, gelbe Nädelchen, bei langsamer Krystallisation hingegen hellgelbe glänzende Säulen bilden, die sich mit Vorliebe in sternförmigen Gruppierungen vereinigen. Der Schmelzpunkt wurde immer bei 198° gefunden. C. Liebermann und A. Dittler, die diesen Körper nie rein gewinnen konnten, vermutheten 158°.

Die beschriebene Substanz, die, wie weiter unten gezeigt wird, als β Nitronaphtylamin anzusprechen ist, besitzt grosse Löslichkeit in Alkohol. Sie tritt in geringen Mengen auf, welche durch das öftere Umkrystallisiren noch bedeutend vermindert wurden, so dass nur wenige Gramme zur Verfügung standen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0.3131 gr. bei 100° getr. lieferten 0.7355 gr. CO_2 [= 0.2006 gr. C] und 0.1233 gr. H_2O [= 0.0137 gr. H].

Berechnet für $C_{10}H_6\frac{NO_2}{NH_2}$			Gefunden:
C_{10}	= 120	63,83	64.07
H_8	= 8	4.25	4.37
N_2	= 28	14.89	—
O_2	= 32	17.03	—
	188	100.00	

Was nun die Constitution des β Nitronaphtylamin anbetrifft, so hat C. Liebermann*) für das β Nitronaphtol gezeigt, dass die Substitution in einem Kerne stattgefunden. Da nach unserer Voraussetzung der Amidogruppe eine α Stellung zukommt, so ist für die Nitrogruppe nur eine mit β bezeichnete Stelle offen. R. Worms**) hat nun letztere als β_1 gekennzeichnet, indem er aus dem von Hübner und Ebell***) aufgefundenen und als Orthoverbindung erkannten β Benzoylnitronaphtalid — β Nitronaphtol darstellte. Es liesse sich nun aus der Stellung der Substituenten im β Nitronaphtol diejenige im β Nitronaphtylamin direct annehmen, doch dürfte wohl ein weiterer Beweis als angebracht erscheinen. Erweist sich das aus β Nitronaphtylamin nach Einführung der Benzoylgruppe erhaltene Benzoylnitronaphtalid als identisch mit Orthobenzoylnitronaphtalid von Hübner und Elell, so gewinnt obiger Schluss sehr an Berechtigung.

Versuche die Benzoylirung des β Nitronaphtylamin analog wie diejenige des α Nitronaphtylamin zu erreichen, schlugen alle fehl, indem das angewandte Benzoylchlorid nicht einwirkte.

Obgleich es ohne jegliches Verdünnungsmittel angewandt wurde, verliefen doch alle diesbezüglichen Versuche mit negativem Resultat. Es wurden nun 5 gr. β Nitronaphtylamin mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 120° erhalten. Die Reaction, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5COCl = C_{10}H_6\begin{matrix}NO_2\\NH\end{matrix}\cdot OC\cdot C_6H_5 + HCl$$

war nach dieser Zeit beendigt.

Nach der Entfernung der überschüssigen Flüssig-

*) Ann. Chem. 183. 255.

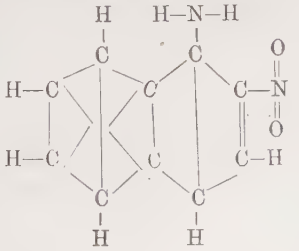
**) Berichte d. d. ch. Ges. 15, 1818.

***) Ann. Chem. 208. 278.

keit blieb das Reactionsproduct, das eine dunkelgelbe, klebrige Masse bildete, 24 Stunden mit verdünnter Sodalösung stehen. Der erhaltene Benzoylkörper war nach dieser Zeit fest geworden. Er wurde in Alkohol gelöst und die Lösung in kochendes Wasser filtrirt. Es resultirten kleine, gelbliche, sehr glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 175°. Dieser, sowie die übrigen Eigenschaften beweisen zur Genüge die Identität des erhaltenen Körpers mit β Nitrobenzoylnaphtalid von Hübner und Ebell. Ersterer hat nun aus diesem Abkömmling des α Naphtylamins bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Anhydrobenzoylnaphtylendiamin erhalten und so die Orthostellung der Substituenten nachgewiesen.

Es ist ersichtlich, dass die Thatsachen obige Vermuthung bestätigen und dass daher für β Nitronaphtylamin die Orthostellung der Substituenten wohl kaum einem Zweifel unterliegt.

Folgende Strukturformel möge dieser Ansicht graphischen Ausdruck verleihen:



Es mögen an dieser Stelle die Versuche Erwähnung finden, die unternommen wurden, um aus β Nitronaphtylamin ein isomeres Nitronaphtalin zu erhalten.

C. Liebermann hatte schon in der mehrfach citirten Abhandlung versucht, aus unreinem β Nitronaphtylamin durch Diazotirung obiges Ziel zu erreichen. Er erhielt jedoch bei der diesbezüglichen Reaction nur wenig von

der Verunreinigung durch α Nitronaphtylamin herrührendes α Nitronaphtalin. Anzeichen eines β Nitronaphtalins fanden sich nicht. Vielmehr erhielt er einen Körper, dessen Aussehen und Schmelzpunkt mit dem reinen β Nitronaphtylamin zusammenfällt, während die Analyse auf eine Verbindung complicirter Natur hinweist.

Zunächst muss ich bestätigen, dass Salpetrigsäureaethylaeter bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht auf β Nitronaphtylamin einwirkt. Es lag nahe zu versuchen, ob bei höherer Temperatur und unter Druck Einwirkung stattfindet. Zu diesem Zwecke wurden 2 gr. β Nitronaphtylamin mit einem Ueberschuss von Salpetrigsäureaethylaether in ein starkes Rohr eingeschlossen und 3 Stunden auf 100° erhitzt. Es zeigte sich nach dieser Frist alles gelöst. Beim Oeffnen des Rohres wurde ein ziemlich starker Druck beobachtet. Aus der Flüssigkeit schied sich beim Verdunsten ein dunkelbraunes Oel ab, das nicht fest wurde und aus dem es nicht gelang, einen reinen Körper zu erhalten. In der Mutterlauge war der grösste Theil des angewandten β Nitronaphtylamins gelöst und schied sich unverändert ab, was Aussehen und Schmelzpunkt bewiesen.

Die berechtigten Hoffnungen, auf dem angedeuteten Wege zu einem isomeren Nitronaphtalin zu gelangen, erwiesen sich als trügerisch, da die Reaction nicht in dem gewünschten Sinne verläuft.

3. γ-Nitronaphtylamin.

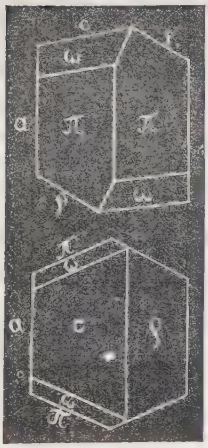
Wie im zweiten Abschnitt dieses Theils erwähnt, treten neben β Nitronaphtylamin schöne rubinrothe Prismen auf, die leicht getrennt werden können. Die Mutterlauge liefert bei langsamer Krystallisation noch weitere Mengen dieses Körpers. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden bei schneller Abscheidung

rubinrothe zarte Nadeln erhalten, bei langsamer Krystallisation prachtvolle Prismen, welche die Farbe des Kaliumpyrochromats und einen schwach grünen Reflex zeigen. Der Schmelzpunkt wurde bei 144° gefunden.

Herr Prof. Dr. E. v. Reusch giebt über dieselben an:

„Die Krystalle sind monoklin. Die scharfen Kanten eines rhombischen Prisma $\pi\pi$ (Fig. 2.) sind durch a gerade abgestumpft. Weiter treten hinzu die schiefe Endfläche c und die hintere Gegenfläche ρ; endlich die Flächen ω, welche zu einem rhombischen Prisma gehören und in den Zonen $c\pi$ liegen. Die gemessenen Winkel sind folgende: $\pi\pi$ (über a) = 57° 18′, ac = 96° 38′ $c\rho$ = 148° 10′, πc = 92° 24′, $\pi\omega$ = 158° 14′.

Fig. 2.



Die stereographische Projektion des Krystalls und naheliegende Erwägungen führen dahin, den genannten Flächen folgende Zeichen beizulegen:
a (100), c (001), ρ (102), π (120), ω (121).

Auf graphischem Wege wurde das Parameterverhältniss:

$$a : b : c = 0.941 : 1 : 1.092$$

gefunden, wo b die Orthoaxe und ac = 96° 38′ der Winkel der schiefen Axe ist.

Folgende Zahlen charakterisiren den fraglichen Körper als γ Nitronaphtylamin.

1. 0.2023 gr. lufttr. Substanz lieferten: 0.4711 gr. CO_2 [= 0.1285 gr. C] und 0.0840 gr. H_2O [= 0.0093 gr. H].
2. 0.1720 gr. lufttr. Subtsanz lieferten: 0.4016 gr. CO_2 [= 0.1095 gr. C.] und 0.0680 gr. H_2O [= 0.0075 gr. H].

Berechnet für $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}NO_2\\NH_2\end{smallmatrix}$			Gefunden	
			1.	2.
C_{10} =	120	63.83	63.50	63.69
H_8 =	8	4.25	4.61	4.40
O_2 =	32	14.89	—	—
N_2 =	28	17.03	—	—
	188	100.00		

Leider war durch die Reinigung die Menge der zur Verfügung stehenden Substanz so vermindert, dass sie zu Versuchen, die möglicher Weise über die Constitution hätten Aufschluss geben können, nicht hinreichte. Es erschien von grossem Interesse, das dritte Nitronaphtylamin in Nitronaphtol überzuführen.

γ-Nitronaphtol.

Eine Lösung von γ-Nitronaphtylamin in Alkohol wurde 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, nachdem vorher ein Ueberschuss von alkoholischem Kali zugegeben worden war. Die Reaction verlief nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{smallmatrix}NO_2\\NH_2\end{smallmatrix} + KOH = C_{10}H_6\begin{smallmatrix}NO_2\\OK\end{smallmatrix} + NH_3\nearrow$$

Aus der erhaltenen Lösung wird nach Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure durch Wasser ein orangerother voluminöser Körper abgeschieden, der aus wässrigem Alkohol in kleinen orangerothen Nädelchen krystallisirt, die den Schmelzpunkt 116° zeigen und in Ammoniak leicht löslich sind.

Im Uebrigen gleicht der Körper, der durch folgende Zahlen als γ-Nitronaphtol anzusprechen ist, den beiden anderen Nitronaphtolen vollständig und ist wohl die geringe Menge, in der dieses Derivat auftritt, der Grund, warum es bis jetzt übersehen wurde.

0.2519 gr. lufttr. Substanz lieferten: 0.5837 gr. CO_2 [= 0.1592 gr. C] und: 0.0900 gr. H_2O [= 0.0100 gr. H]

Berechnet für C_{10} H_6 NO_2 OH			Gefunden:
C_{10}	= 120	63.49	63.21
H_7	= 7	3.70	3.98
O_3	= 48	25.39	—
N	= 14	7.42	—
	189	100.00	

Hier möchte ich die Versuche mittheilen, die ausgeführt wurden, um durch partielle Reduction des β Dinitronaphtalins zu einem isomeren Nitronaphtylamin zu gelangen. Beilstein und Kuhlberg*), denen die partielle Reduction von α Dinitronapthalin gelang, versuchten vergebens dies Verfahren auf β Dinitronaphtalin auszudehnen. Trotzdem diese Forscher die Bedingungen des Versuchs vielfach abänderten, gelang es ihnen doch nicht, namhafte Mengen einer Base zu isoliren. Zinn und Salzsäure wirkt fast gar nicht ein, und Jodphosphor und Wasser reducirt zu Naphtylendiamin**)

In Folgendem sind Versuche beschrieben, welche den Zweck hatten, durch alkoholisches Schwefelammonium im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur partielle Reduction des β Dinitronaphtalins zu erzielen. Es wurde eine alkoholische Schwefelammoniumlösung von 5.9 % wirksamem Schwefelwasserstoff hergestellt und bei Anwendung fein zerriebenen β Dinitronaphtalins drei Versuchsreihen ausgeführt.

1. Versuchsreihe:

2 gr. β Dinitronaphtalin mit der berechneten Menge alkohol. Schwefelammonium 3 Stunden auf 130° erhitzt, lieferten keine Spur Nitronaphtylamin, indem der grösste

*) Ann. Chem. 169.87.

**) Ber. d. d. ch. Ges. 3.27.

Theil des Röhreninhalts verkohlt war und aus der Flüssigkeit der andere Theil des angewandten Dinitrokörpers unverändert auskrystallisirte.

Wurde bei einem zweiten Versuch, der sonst unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurde, die Temperatur bis 100° gewählt, so war allerdings eine kleine Menge eines Reductionsproduktes, das anscheinend in kleinen Nadeln krystallisirt, bemerkbar, doch gelang es nicht einen reinen Körper zu isoliren. Auch hier war ein Theil β Dinitronaphtalin verkohlt und der Rest unverändert geblieben.

Ein dritter Versuch mit obigen Mengenverhältnissen wurde bei 80° ausgeführt. Es wurde noch weniger Nitronaphtylamin wie vorher beobachtet und blieb auch hier der grösste Theil unverändert.

2. Versuchsreihe:

Trotzdem jetzt die doppelte Menge alkoholisches Schwefelammonium angewandt wurde, und 6 Stunden auf 100° erhitzt war, konnten keine nennenswerthen Mengen eines Reductionsproduktes erhalten werden.

3. Versuchsreihe:

Hier wurde die Menge alkoholischen Schwefelammoniums auf das Dreifache erhöht und 10 Stunden auf 100° erhitzt, ohne einen besseren Erfolg verzeichnen zu können.

II. Die isomeren Nitro-α-Acetnaphtalide.

1. α-Nitroacetnaphtalid.

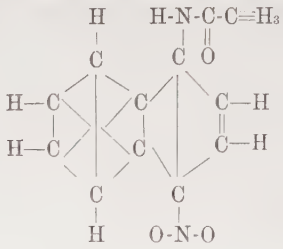
Bei der Acetylirung des α Nitronaphtylamins wurde ein Gemisch von gleichen Theilen Eisessig und Essigsäureanhydrid angewandt. Die Reaction verläuft sehr glatt und lässt sich durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende führen. Das Reactionsproduct scheidet sich aus der Lösung fast vollständig als hellgelbe zarte Nadeln von schönem Seidenglanz aus. Bei langsamer Krystallisation wurden gut ausgebildete Krystallnadeln von lebhaftem Glasglanze erhalten, worunter einige Individuen eine Länge von 5 cm besassen. Bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol änderte der Körper seinen Schmelzpunkt, der bei 187° liegt, nicht und lassen folgende Zahlen auf die Reinheit der Substanz schliessen.

0.1678 gr. bei 100° getr. lieferten: 0.3839 gr. CO_2 [= 0.1047 gr. C] und 0.0684 gr. H_2O [= 0.0076 gr. H].

Berechnet für C_{10} H_6 $\frac{NO_2}{NH}$ OC CH_3			Gefunden:
C_{12} =	144	62.61	62.39
H_{10} =	10	4.35	4.49
N_2 =	28	12.17	—
O_3 =	48	20.87	—
	230	100.00	

Die nach Abscheidung des α Nitroacetnaphtalid zurückbleibende Mutterlauge soll das Material zu den unter Abschnitt 4 zu besprechenden Untersuchungen bilden.

Da α Nitroacetnaphtalid durch glatte Reaction aus α Nitroacetnaphtylamin erhalten wurde, so dürfte wohl die Annahme berechtigt sein, dass auch diesem Körper die Parastellung der Substituenten zukommt. Es liegt wenigstens kein Grund vor, der moleculare Umlagerung wahrscheinlich macht. Es kann daher dem α Nitroacetnaphtalid folgende Structurformel beigelegt werden:



---

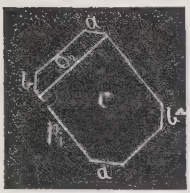
2. β-Nitroacetnaphtalid.

Versuche, β Nitronaphtylamin auf die gewöhnliche Weise zu acetyliren, schlugen gänzlich fehl, indem beim Erwärmen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid im offenen Kölbchen äusserst geringe Mengen β Nitroacetnaphtalid erhalten wurden. Es wurden 6 gr. β Nitronapthylamin mit 20 gr. Essigsäureanhydrid in ein Rohr eingeschlossen und vier Stunden auf 100° erhitzt. Es zeigten sich nach dieser Zeit im Rohr honiggelbe grosse Krystalle, die in unregelmässigen Haufen durcheinander gewachsen waren und lebhaften Glanz der Flächen zeigten. Aus der Mutterlauge schieden sich noch grössere Mengen ab. Der Schmelzpunkt wurde bei 111° gefunden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hatten die Krystalle, die auch aus diesem Lösungsmittel in gut ausgebildeten Individuen erhalten wurden, eine hellgelbe Farbe angenommen. Der Schmelzpunkt war auf 115° gestiegen und änderte sich bei mehrmaligem Umkrystallisiren nicht.

Beide Präparate übergab ich Herrn Prof. Dr. F. v. Reusch, welcher darüber Folgendes gütigst berichtet:

„Die schwefelgelben Krystalle und die honiggelben scheinen demselben triklinen Systeme anzugehören. Die schärfere Kante des Prisma p p_1 (Fig. 3) wird durch die Fläche a abgestumpft. Selten findet sich eine feine Abstumpfung b der stumpfen Prismenkante, welche mit a einen von 90° wenig verschiedenen Winkel macht. Weitere Flächen sind die schiefe Endfläche c und eine kleine Fläche o_2, welche, in der Zone p c liegend, die scharfe Kante zwischen p und c wegnimmt. Gemessen wurden, so gut es ging, folgende Winkel:

Fig. 3.



p a	= 132° 33′	p c	= 111° 44′
a p_1	= 131° 32′	p_1 c	= 99° 46′
p p_1	= 84° 5′	c o_2	= 122° 16′

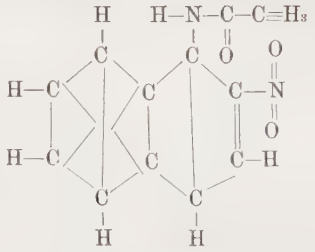
Giebt man den Flächen die nachfolgenden Zeichen: a (100), p (110), c (001), o_2 (111), so würden die gegebenen Winkel ausreichen zur Bestimmung der Axenwinkel und Parameter; leider gelang es aber nicht, die wenig verschiedenen Winkel p a und a p_1 mit wünschenswerther Genauigkeit zu bestimmen. — Die honiggelben Krystalle sind meist tafelförmig nach den Flächen p_1. Im Polarisationsinstrument mit grossem Sehfeld sieht man durch p am äussersten Rande eines der Ringsysteme und erkennt an demselben eine starke Dispersion der optischen Axen.“

Folgende Zahlen lassen auf Reinheit der Substanz schliessen:

0.3815 gr. bei 60° getrocknet lieferten: 0.8726 gr. CO_2 [= 0.2380 gr. C] und 0.1548 gr. H_2O [= 0.0172 gr. H].

Berechnet für C_{10} H_6 $\frac{NO_2}{NH}$ CO CH_3			Gefunden:
C_{12}	= 144	62.61	62.40
H_{10}	= 10	4.35	4.51
N_2	= 28	12.17	—
O_3	= 48	20.67	—
	230	100.00	

Auch hier liegt kein Grund vor, dass bei der Acetylirung eine molekulare Umlagerung eingetreten ist und daher ist die Annahme berechtigt, dass den Substituenten im β Nitroacetnaphtalid die Orthostellung zukommt. Es ergiebt sich daher für diesen Körper folgende Constutitionsformel:



3. γ-Nitroacetnaphtalid.

Die Acetylirung des γ Nitronaphtylamin gelingt ohne grosse Schwierigkeit im Rohr bei 100°—120°. Der Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden orangerothe glänzende Kryställchen erhalten, die sich unter der Lauge als feine Nädelchen erwiesen. Der Schmelzpunkt, der sich bei zweimaligem Umkrystallisiren nicht ändert, liegt bei 194°. Leider war die zur Verfügung stehende Menge zur Analyse nicht ausreichend, doch glaube ich den erhaltenen Körper trotzdem als γ Nitroacetnaphtalid aussprechen zu dürfen, da ja die

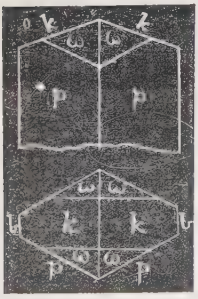
Acetylirung sehr glatt verlief und γ Nitronaphtylamin, sowie γ Nitronaphtol genügend indentificirt sind.

---

4. δ-Nitroacetnaphtalid.

Wird die bei der Acetylirung des α Nitronaphtylamin erhaltene Mutterlauge der langsamen Krystallisation überlassen, so scheiden sich dicke, dunkelgelbe Krystalle aus, deren wohlausgebildete Flächen hohen Glanz besitzen. Der Schmelzpunkt wurde bei 141° gefunden. Aus Alkohol umkrystallisirt geht dieser Körper in schwefelgelbe rhombische Prismen über. Der Schmelzpunkt wurde bei zweimaligem Umkrystallisiren constant bei 142°—143° gefunden. Herr Prof. Dr. E. v. Reusch, der die Güte hatte, auch diesen Körper krystallagraphisch zu untersuchen, theilt darüber mit:

Fig. 4.



„Die Krystalle gehören ins rhombische System. Ein rhombisches Prisma p p von 109° (Fig. 4) trägt ein Octaëder (ω), dessen längere Endkanten durch das Paar k k gerade abgestumpft sind. Der Kantenwinkel für zwei zusammenstossende ω ist 152° 19′. Giebt man den Flächen die Zeichen p (110), ω (212), k (012), so findet man das Parameterverhältniss:

a : b : c = 0.713 : 1 : 0.682.

Würde man (ω) als Grundoctaëder annehmen, so erhielt man für die Axen a und c nur halb so grosse Werthe und für das Prisma p ein weniger passendes Zeichen.“

Bei dreimaliger Wiederholung obigen Versuches, wobei stets dieselben Bedingungen festgehalten wurden, trat immer dieser neue Körper auf, jedoch stets in so

geringer Menge, dass die Darstellung des zugehörigen Nitronaphtylamins und Nitronaphtols unterlassen werden musste und sich die Untersuchung nur auf die Feststellung der Identität beschränkte.

Folgende Zahlen weisen auf einheitliche empirische Zusammensetzung:

0.2616 gr. lufttr. Substanz lieferte: 0.5991 gr. CO_2 [= 0.1634 gr. C] und 0.1075 gr. H_2O [= 0.0119 gr. H].

Berechnet für C_{10} H_6 $\frac{NO_2}{NH}$ CO CH_3		Gefunden:
C_{12} = 144	62.61	62.50
H_{10} = 10	4.35	4.55
N_2 = 28	12.17	—
O_3 = 48	20.87	—
230	100.00	

Zum Schluss des zweiten Theils dieser Schrift möchte ich einige allgemeine Bemerkungen nicht unerwähnt lassen.

Es ergiebt sich die nicht gewöhnliche Thatsache, dass der bei 171° schmelzende Körper, trotz seines einheitlichen Aussehens aus vier isomeren Nitroacetnaphtaliden besteht, die folgende Schmelzpunkte zeigen:

Gem. 171°

α.	β.	γ.	δ.
187°	115°	194°	142°

Die Art und Weise, wie diese vier Isomeren entstehen, ob sie sich schon bei der Nitrirung des Acetnaphtalid bilden und also fertig in der bei 171° schmelzenden Substanz enthalten sind, oder ob sie ihre Bildung einer molecularen Umlagerung, sei es bei Abspaltung der Acetylgruppe oder bei deren Einführung, verdanken, lässt gegenwärtig noch nicht entscheiden.

Was nun das Auftreten von δ Nitroacetnaphtalid anbetrifft, so wäre allerdings der Fall möglich, dass beim Acetyliren von α Nitronaphtylamin ein kleiner Theil moleculare Umlagerung erleide, was das Auftreten zweier Körper erklären würde. Andernfalls müsste auch hier ein Zusammenkrystallisiren der beiden Nitronaphtylamine vorliegen. δ Nitroacetnaphtalid kann wohl kaum einem mechanisch beigemengten vierten Nitronaphtylamin seine Entstehung verdanken, denn es hätte sich sonst in der Mutterlauge ein solches finden müssen, was thatsächlich nicht der Fall war.

Es lag auf der Hand zu versuchen, ob sich aus den vier Isomeren rückwärts wieder das bei 171° schmelzende Gemisch erhalten liesse. Obgleich die Bedingungen des Versuchs vielfach abgeändert wurden, gelang es doch nie, dieses Ziel zu erreichen, indem die Körper sich immer wieder neben einander abschieden. Vielleicht war der Grund dieses Misserfolges das Nichteinhalten derjenigen Mengenverhältnisse, die das Zusammenkrystallisiren bedingen. Was letztere anbetrifft, so herrscht α Nitroacetnaphtalid bei weitem vor, während das mit β bezeichnete Isomere in geringer Menge und das vierte Isomere nur spurenweise auftritt.

III. Ueber γ_1 Nitroacetnaphtalid.

Wie schon ausgeführt, entsteht beim Nitriren von Acetnaphtalid neben dem bereits besprochenen bei 171° schmelzenden Körper ein zweiter mit γ_1 bezeichneter. Seine Darstellung ist erwähnt. Mehrmaliges Umkrystallisiren liefert ihn als feine hellgelbe Nadeln mit schönem Seidenglanz. Schmelzpunktbestimmungen ergaben 188°. C. Liebermann und A. Dittler erhielten daraus α Nitronaphtol. Nach unserer theoretischen Anschauung kann es nur ein Nitroacetnaphtalid geben, welches die Ueberführung in α Nitronaphtol gestattet. Erweist sich daher γ_1 Nitroacetnaphtalid als isomer mit α Nitroacetnaphtalid, so würde sich ein schwerwiegender Einwand gegen die Theorie herleiten lassen. Schmelzpunkt und Aussehen, sowie der Umstand, dass obige Forscher α Nitronapthol daraus erhielten, gaben der Vermuthung Raum, dass beide identisch sind. Dieser Theil vorliegender Schrift soll durch Vergleichen einer Anzahl von Abkömmlingen des γ_1 Nitroacetnaphtalid mit den analogen Derivaten des mit α bezeichneten Körpers die Identität beider ausser Zweifel setzen.

Nitronaphtylamin aus γ_1 Nitroacetnaphtalid.

γ_1 Nitroacetnaphtalid wurde in Alkohol gelöst und mit der genau berechneten Menge aus Alkohol gewonnenen Kalis eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Aus der dunkelrothen Lösung scheidet sich eine voluminöse Krystallmasse ab, die nach

dem Absaugen aus Alkohol schöne, orangerothe, in einander verfilzte Nadeln liefert von lebhaftem Glanz, bläulicher Fluorescenz und grossem Färbevermögen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 190°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2629 gr. bei 80° getr. Substanz lieferten 0.6138 gr. CO_2 = [0.1674 gr. C] und 0.1027 gr. H_2O [= 0.0113 gr. H]. 0.1459 gr. lieferten 19.9 c. c. N. bei 738.8 mm. und 18° C.

Berechnet für C_{10} H_6 $\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}$			Gefunden:
C_{10}	= 120	63.83	63.70
H_8	= 8	4.25	4.30
N_2	= 28	14.89	15.30
O_2	= 32	17.03	—
	188	100.00	

α Nitronaphtol aus γ Nitroacetnaphtalid.

C. Lieberman und A. Dittler hatten durch langes Erhitzen von γ_1 Nitroacetnaphtalid mit einem Ueberschuss von alkoh. Kali ein Nitronaphtol erhalten, das sich als identisch mit α Nitronaphtol erwies. Die Wiederholung dieses Versuches mit dem aus γ_1 Nitroacetnaphtalid erhaltenen Nitronaphtylamin bestätigte obige Beobachtung vollständig. Auch hier wurde nur α Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 164° erhalten.

Benzoylnitronaphtalid aus γ_1 Nitroacetnaphtalid.

Das oben erhaltene Nitronaphtylamin wurde mit einem Gemisch von gleichen Theilen Benzoylchlorid und Chloroform übergossen und nach 24stündigem Stehen gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich

ein hellgelbes Reactionsproduct ab, das nach längerer Einwirkung von verdünnter Sodalösung aus Alkohol schöne, hellgelbe, glänzende Säulen vom Schmelzpunkt 226° liefert.

Folgende Zahlen bestätigen die Zusammensetzung:

0.4841 gr. bei 100° getr. Substanz lieferten: 1.2360 gr. CO_2 [= 0.3370 gr .C] und 0.1825 gr. H_2O [= 0.0202 gr. H].

Berechnet für $C_{10}H_6 \begin{matrix} NO_2 \\ NH\,CO\,C_6H_5 \end{matrix}$			Gefunden:
C_{17}	= 204	69.86	69.61
H_{12}	= 12	4.10	4.19
N_2	= 28	9.59	—
O_3	= 48	16.45	—
	292	100.00	

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde aus dem erwähnten Benzoylnitronaphtalid ein Benzoylnaphtylendiamin erhalten, das identisch ist mit dem Parabenzoylnaphtylendiamin von Hübner und Ebell. Die Reaction verlief glatt und wurde das chlorwassertoffsaure Salz erhalten, das aus Alkohol krystallisirt, käsige, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Krystallaggregate lieferte.

0.3317 gr. des lufttr. Salzes ergaben 0.1513 gr. Cl Ag [= 0.0374 gr. Cl].

0.2200 gr. des lufttr. Salzes lieferten: 0.1014 gr. Cl Ag [= 0.0250 gr. Cl].

Berechnet für $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH\,CO\,C_6H_5 \\ NH_2\,Cl\,H \end{matrix}$	Gefunden:	
	1.	2.
Cl = 11.89	11.27	11.36

Eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron scheidet aus dem Salze die Base ab, die aus Alkohol in feinen seideglänzenden weissen Nadeln erhalten wurde,

Der Schmelzpunkt lag bei 186°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.2409 gr. lufttr. Substanz lieferten: 0.6845 gr. CO_2. [= 0.1967 gr. C] und 0.1233 gr. H_2O [= 0.0137 gr. H].

Berechnet für $C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\\NH\,OC\,C_6H_5\end{matrix}$			Gefunden:
C_{17}	= 204	77.86	77.50
H_{14}	= 14	5.34	5.68
N_2	= 28	10.69	—
O	= 16	6.11	—
	262	100.00	

Nitronaphtalin aus γ_1 Nitroacetnaphtalid.

Das aus γ_1 Nitroacetnaphtalid erhaltene Nitronaphtylamin wurde in eine alkoholische Lösung von Aethylnitrit eingetragen und auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung erwärmt. Beim Verdunsten wurden lange, feine, gelbe Nadeln erhalten, die durch Eigenschaften und Schmelzpunkt [58°] sich als α Nitronaphtalin erwiesen.

Ein Blick auf beifolgende, vergleichende Tabelle lehrt, dass das sogenannte γ Nitroacetnaphtalid der Literatur identisch ist mit α Nitroacetnaphtalie.

Tabelle.

Derivate des α Nitroacetnaphtalid.	Derivate des γ_1 Nitroacetnaphtalid.
Nitronaphtylamin Schmelzp. 190° (C. L. u. A. D.)	Nitronaphtylamin Schmelzp. 190°.
Nitronaphtol Schmelzp. 164° (C. L. u. A. D.)	Nitronaphtol Schmelzp. 164°.
Nitronaphtalin Schmelzp. 58° (C. L. u. A. D.)	Nitronaphtalin Schmelzp. 58°.
Benzoylnitronaphtalid Schmelzp. 224° (H. u. E.)	Benzoylnitronaphtalid Schmelzp. 226°.
Benzoylnaphtylendiamin Schmelzp. 186° [H]	Benzoylnaphtylendiamin Schmelzp. 186°.

Am Schluss dieses Theils dürfte es angebracht sein, das Verhalten von α Acetnaphtalid beim Nitriren in eisessigsaurer Lösung kurz zusammenzufassen.

Es traten auf:

α Nitroacetnaphtalid	Schmelzp. 187°	In einen Krystall vom Schmelzp. 171° zusammenkr.	α Nitroacetnaphtalid Schm. 187°. Für sich als 2. Krystallisat.
β Nitroacetnaphtalid	„ 115°		
γ Nitroacetnaphtalid	„ 194°		
δ Nitroacetnaphtalid	„ 142°		

IV. Ueber ein isomeres Naphtylendiamin.

Wie im zweiten Abschnitte des ersten Theils dieser Schrift bewiesen wurde, kommt den Substituenten des β Nitronaphtylamin die Orthostellung zu. Es liess sich daher erwarten, dass durch Reduction dieses Körpers ein bis jetzt unbekanntes Naphtylendiamin erhalten würde, dessen beide Amidogruppen dieselbe Stellung einnehmen. Eine moleculare Umlagerung bei der Reduction, die bei gelinder Temperatur stattfindet, ist sehr unwahrscheinlich.

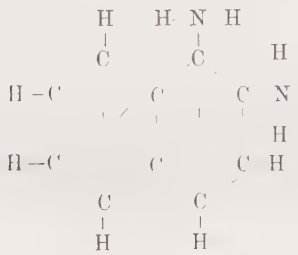
Die Reduction des β Nitronaphtylamin mit Zinn und Salzsäure verläuft sehr glatt und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Es scheidet sich das chlorwasserstoffsaure Salz der erhaltenen Base als weisse voluminöse Masse ab. Von den überschüssigen Zinngranalien mit Hülfe von salzsäurehaltigem

Wasser getrennt, wird der erhaltene Körper durch dieses Lösungsmittel in Lösung gebracht, und in die kochende salzsaure Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung von ausgeschiedenem Schwefelzinn durch Filtration getrennt, erstarrt nach Zugabe von conc. Chlorwasserstoffsäure beim Erkalten zu einem dicken Brei weisser, in einander verfilzter Nadeln.

Aus dem so erhaltenen chlorwasserstoffsauren Salze scheidet eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron das Naphtylamin in Form eines weissen Oeles ab, das fest wird und sehr bald in ein dunkelbraunes Harz übergeht, welches sehr wenig einladend aussieht. Es ist dies der Grund, warum von der Untersuchung der freien Base Abstand genommen wurde, und nur eine Anzahl Salze derselben studirt wurden.

Aus ihrer Zusammensetzung geht hervor, dass das neue Naphtylendiamin, das als viertes Isomere den Index δ führen möge, eine zweisäurige Base ist.

Ihre Constitution kann nach dem oben Gesagten folgendermassen graphisch dargestellt werden:



Chlorwasserstoffsaures δ Naphtylendiamin.

$$C_{10}\ H_6 \begin{matrix} NH_2.\ H\ Cl \\ NH_2.\ H\ Cl \end{matrix}$$

Wie schon erwähnt bei der Reduction des β Nitronaphtylamin direct erhalten. Nach dreimaligem Umkrytallisiren aus Wasser resultiren blendend weisse Nadeln, die einen schönen Seidenglanz besitzen und gewöhnlich in einander verfilzt erscheinen. Der Zersetzungspunkt liegt oberhalb 270°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.3190 gr. lufttr. Substanz gaben 0.3929 Ag Cl [= 0.0972 gr. Cl.]

Berechnet für $C_{10}\ H_6\ (NH_2)_2.\ 2\ HCl.$	Gefunden:
Cl = 30.73%	Cl = 30.50%

Chlorwasserstoffsaures δ Naphtylendiamin-Platinchlorid.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}\ H_6\ (NH_2)_2.\ (H\ Cl)_2 \\ C_{10}\ H_6\ (NH_2)_2.\ (H\ Cl)_2 \end{matrix}\right\} Pt\ Cl_4.$$

Platinchloridlösung erzeugt in einer Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes einen gelben Niederschlag dieses Doppelsalzes. Durch Umkrystallisiren aus sehr viel Alhohol wird es in Form eines gelben Pulvers erhalten, das aus mikroskopischen Säulen besteht.

Die Platinbestimmung ergab:

1. Aus 0.2612 gr. bei 100° getr. Substanz 0.0770 gr. Pt.
2. Aus 0.1689 gr. bei 100° getr. Substanz 0.0423 gr. Pt.

Berechnet für $[C_{10}\ H_6\ (NH_2)_2.\ (H\ Cl)_2]_2.\ Pt\ Cl_4.$	Gefunden:	
	1.	2.
Pt = 24.31%.	24.14%	25.04%

Schwefelsaures δ Naphtylendiamin.

$$C_{10}\ H_6 \left.\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} SO_4\ H_2.$$

Aus der Lösung der Base in Alkohol fällt das schwefelsaure Salz auf Zusatz von wenig conc. Schwefel-

säure in Gestalt röthlich gelber Blättchen nieder. Die Unlöslichkeit in Alkohol gestattet es, die weitere Reinigung durch dieses Mittel vorzunehmen. Das Salz schmilzt bei 268° unter Zersetzung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2571 gr. lufttr. Substanz lieferten 0.2285 gr. SO_4Ba [= 0.0938 gr. SO_4H_2].

Berechnet für $C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\}SO_4H_2$.	Gefunden:
$SO_4H_2 = 36.71\ \%$	36.50 %

Pikrinsaures δ Naphtylendiamin.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH\\NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH\end{matrix}$$

Wird die alkoholische Lösung des Naphtylendiamin kochend mit einer Pikrinsäurelösung versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das pikrinsaure Salz in schöne, citronengelbe Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 241° unter Zersetzung schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung zeigte:

0.4086 gr. lufttr. Substanz gaben 64 c. c. N. bei 736.4 mm und 5° C.

Berechnet für $C_{10}H_6[NH_2C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$.	Gefunden:
N = 18.18	18.51.

Das chlorwasserstoffsaure Naphtylendiamin giebt in der Kälte mit Eisenchlorid eine olivengrüne Färbung: Nach kurzem Erhitzen scheidet sich ein geringer, dunkelgrüner Niederschlag ab. Durch Erhitzen mit verdünnter Chromsäure tritt keine Spur Naphtochinon auf, und hierdurch unterscheidet sich das δ Naphtylendiamin wesentlich von demjenigen, das C. Liebermann u. A. Dittler durch Reduction von α Nitronaphtylamin erhielten. Die Unterschiede, welche die übrigen isomeren Napthylendiamine, wie ihre Derivate gegen einander zeigen, mögen durch folgende Tabelle hervorgehoben werden.

Tabelle.

	α Naphtylendiamin.	β Naphtylendiamin.	γ Naphtylendiamin.	δ Naphtylendiamin.
Darstellung:	Reduc. v. α Nitronaphtyl. (Liebermann)	Reduct. v. α Dinitron. (Aquiar) Prismen	Reduct. v. β Dinitronapht. (Aquiar)	Reduct. v. β Nitronaphtylamin.
Base.	nicht beschrieben.	aus Aether Schm. 189°	Krystalle Schm. 66.5°.	Dunkles Harz.
Chlorw. Salz.	$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. 2 H Cl Kleine Blättchen.	$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. 2 H Cl Nadeln (Hollemann).	$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. 2 H Cl Kl. orthorh. Prismen.	$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. 2 H Cl Feine weisse Nadeln.
Jodw. Salz.		$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. 2 H J. monokl. Täfelchen.	$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. 2 H J. u. $C_{10} H_6 (NH_2)_2$. H J.	
Schwefels. Salz.		$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. $SO_4 H_2$ Feine Nadeln unlösbar in $SO_4 H_2$.	$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. $SO_4 H_2$ Kl. Krystalle ziemlich löslich in Wasser.	$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. $SO_4 H_2$ Röthl. Blättchen unlös.
Oxals. Salz.		$C_{10} H_6 (NH_2)_2$. $C_2 H_2 O_4$ Dünne Tafeln.	$C_{10} H_6 (NH_2)_2$ $C_2 H_2 O_4$ Glänzende Lamellen.	
Pikrins. Salz.				$C_{10} H_6 (NH_2)_2$ $(C_6 H_2 (NO_2)_3 OH)_2$ citrg. Nadeln Schm. 241°
Platindoppelsalz.				$[C_{10} H_6 (NH_2)_2 (H Cl)_2]_2$. $Pt Cl_4$ gelbes kryst. Pulver.
Verhalten gegen Eisenchlorid.		Blauvioletter Niederschlag.	Dunkelkastanienbrauner Niederschlag.	olivengrüne Färbung u. grüner Niederschlag.
Verhalten gegen Chromsäure.	Giebt Naphtochinon.	Giebt kein Naphtochinon.		Giebt kein Naphtochinon.

V. Ueber die Constitution des γ Dinitronaphtalins.

γ Dinitronaphtalin wurde zuerst von C. Liebermann und W. Hammerschlag*) aus α Acetnaphtalid dargestellt. Sie führten letzteres in Dinitroacetnaphtalid über, das nach Abspaltung der Acetylgruppe und Ersetzen der Amidogruppe durch Wasserstoff den genannten Körper vom Schmelzpunkte 144° ergab. Diese Forscher erhielten aus obigem Dinitroacetnaphtalid durch Kochen mit alkoholischem Kali α Dinitronaphtol, für das die Stellung der Substituenten β_1 α_2 erwiesen ist. Obwohl nun hierdurch der Schluss an Berechtigung gewinnt, dass auch im γ Dinitronaphtalin den beiden Nitrogruppen die gleiche Stellung zukommt, so möchte ich doch versuchen, noch einen anderen Beweis für die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht zu erbringen. Es soll dadurch auch der Einwand beseitigt werden, dass beim Ueberführen des obigen Dinitroacetnaphtalids in Dinitronaphtol eine moleculare Umlagerung eintritt, die mir bei dem längeren Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Kali keineswegs ausgeschlossen erscheint.

Als willkommener Anhaltspunkt erwies sich das vorher beschriebene β Nitroacetnaphtalid, dessen Nitrogruppe die Stelle 2 einnimmt, während der Acetyl- und Amidogruppe diejenige 1 des Claus'schen Schemas zukommt. Liefert nun β Nitroacetnaphtalid beim Nitriren ein Dinitroacetnaphtalid, welches mit dem von C. Liebermann und W. Hammerschlag aus α Acetnaphtalid erhaltenen Körper identisch ist, so dürfte wohl obige Ansicht über die Constitution des γ Dinitronaphtalins bestätigt sein.

*) Ann. Chem. 183.372.

Dinitroacetnaphtalid aus β Nitroacetnaphtalid.

Beim Nitriren des β Nitroacetnaphtalid wurde der fein zerriebene Körper nach und nach unter stetigem Umrühren in einem Ueberschuss von rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.50) eingetragen. Letztere befand sich in einem dünnwandigen Gefäss, das von Eisstücken umgeben war. Das eingetragene Pulver löste sich mit grösster Leichtigkeit unter Gasentwickelung. Nach kurzem Stehen wurde die Lösung in dünnem Strahle in Wasser gegossen, das durch eingetragene Eisstücke gut gekühlt war. Es schieden sich hellgelbe voluminöse Flocken ab, die nach dem Auswaschen auf dem Filter in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten gelbliche Nadeln lieferten, die in verschiedenen Fraktionen den Schmelzpunkt 247° zeigten. Dieser, sowie die übrigen Eigenschaften beweisen zur Genüge die Identität des so erhaltenen Dinitroacetnaphtalid mit dem Körper, den C. Liebermann und W. Hammerschlag erhalten haben. Es ist hierdurch erwiesen, dass die eine Nitrogruppe bei der Ueberführung des Dinitroacetnaphtalid in α Dinitronaphtol ihre Stelle, die als 2 charakterisirt, nicht verändert.

Hieraus möge der Schluss gestattet sein, dass auch die zweite Nitrogruppe keine Umlagerung erfährt, wodurch die Constitution des γ Dinitronaphtalins bestätigt und den beiden Nitrogruppen der chemische Ort 2, 4 zugewiesen ist.